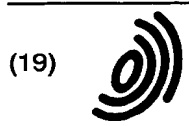


21



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 849 224 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(51) Int. Cl.⁶: **C01G 25/02, B01J 21/06**

(21) Anmeldenummer: **97122267.4**

(22) Anmeldetag: **17.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **20.12.1996 DE 19653629**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wulff-Döring, Joachim, Dr.
67227 Frankental (DE)**

• **Stichert, Wolfram,
61449 Steinbach (DE)**
• **Schüth, Ferdi, Prof. Dr.
61440 Oberursel (DE)**

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler
& Partner
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Monoklines Zirkoniumdioxid mit hoher Oberfläche**

(57) Zirkoniumdioxid, das zu mindestens 80 Gew.-% monoklin ist und eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m²/g aufweist, wird hergestellt durch Versetzen von wäßrigen Zirkoniumsalzlösungen mit Ammoniak, Trocknen und Calcinieren des Fällungsproduktes, wobei das Fällungsprodukt vor dem Trocknen in wäßriger Phase bei einer Temperatur von 0 bis 300°C gealtert wird und das Calcinieren bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 600°C durchgeführt wird.

EP 0 849 224 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft monoklines Zirkoniumdioxid mit hoher Oberfläche, Verfahren zu seiner Herstellung, Formkörper daraus und seine Verwendung als Katalysator oder Katalysatorträger.

In P.D.L. Mercera et al., Applied Catalysis 57 (1990) 127 bis 148 sind (Untersuchungen zur Struktur und Textur von Zirkoniumdioxid-Fällungsprodukten beschrieben. Durch das Gel-Fällungsverfahren wurde Zirkoniumdioxid mit einer gut entwickelten mesoporösen Textur erhalten, wobei die poröse Textur jedoch instabil war. Dies zeigte sich im schnellen Verlust der ursprünglich hohen spezifischen Oberfläche, insbesondere beim Calcinieren. Eine Lösung von Zirkonylchlorid wurde tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis ein pH-Wert von 10,0 erreicht war. Das Fällungsprodukt wurde in der Mutterlauge für 65 Stunden gealtert, sodann filtriert, gewaschen und für 20 Stunden in Luft bei 110°C getrocknet. Das Calcinieren wurde bei Temperaturen von bis zu 850°C durchgeführt. Das erhaltene Produkt war ein Gemisch aus monokliner Phase und metastabiler tetragonaler oder kubischer Phase. Bei Temperaturen unterhalb 650°C betrug der Volumenanteil an monoklinem Zirkoniumdioxid weniger als 80%. Bei der Calcinierung wurde vornehmlich die tetragonale Phase und nicht die monokline Phase gebildet.

In T. Yamaguchi, Catalysis Today 20 (1994) 199 bis 218 ist die Verwendung von Zirkoniumdioxid als Katalysator oder Katalysatorträger beschrieben.

Die Zirkoniumdioxide werden durch Fällung erhalten. Bei Calcinierungstemperaturen von 400°C beträgt der Anteil der tetragonalen Phase über 15%, bei Calcinierungstemperaturen von 600°C etwa 10%. Dabei fällt die Oberfläche bei dieser Temperatur auf einen Wert von etwa 25 m²/g. Mit Erhöhung der Calcinierungstemperatur fällt die Oberfläche sehr stark ab. Es wird ausgeführt, daß das Altern für einen langen Zeitraum zu der bevorzugten Bildung der monoklinen Form nach dem Calcinieren führt. Die erhaltenen Oberflächen des Zirkoniumdioxids sind jedoch sehr gering.

In A. Clearfield, Catalysis Today 20, (1994) 295 bis 312 sind die Strukturen von kristallinem wasserhaltigem Zirkoniumdioxid und Verfahren zu seiner Herstellung beschrieben. Zirkoniumdioxid wird durch Fällung von löslichen Zirkoniumsalzen hergestellt. In einem pH-Wertbereich der Fällung von 8 bis 12 wird ein Gehalt von etwa 30 % tetragonalem Zirkoniumdioxid festgestellt, wobei der verbleibende Anteil monoklin ist. Es werden keine Aussagen über die erhaltenen Oberflächen gemacht.

In der FR-A 2 590 887 sind Zirkoniumdioxidzusammensetzungen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Durch Fällung einer Zirkonylnitratlösung mit Ammoniak und Waschen, Trocknen für 36 Stunden bei 150°C und Calcinieren für 1 Stunde bei 550°C wird monoklines Zirkoniumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von 80 m²/g erhalten.

In der EP-A-0 716 883 sind Katalysatoren oder Träger beschrieben, die im wesentlichen aus monoklinem Zirkoniumdioxid bestehen. Das monokline Zirkoniumdioxid wird durch Fällung einer Zirkoniumsalzlösung mit Ammoniak hergestellt, wobei man eine Zirkonylnitrat- oder Zirkonylchloridlösung zu einer wäßrigen Ammoniaklösung bei fallenden pH-Werten von 14 bis 6 zufügt. Sodann wird das Fällungsprodukt getrocknet, calciniert und tablettiert. Die so erhaltenen Zirkoniumdioxidformkörper weisen einen hohen Anteil an monokliner Kristallstruktur auf. Der Anteil an monoklinem Zirkoniumdioxid kann durch Trocknung unter einem Wasserdampfpartialdruck von 0,2 bis 0,9 bar bei 120°C für einen Zeitraum von etwa 16 Stunden erhöht werden. Sie besitzen BET-Oberflächen von bis zu 91 m²/g.

Für bestimmte katalytische Anwendungen wird bevorzugt monoklines Zirkoniumdioxid eingesetzt, das neben einem möglichst hohen Anteil an monokliner Phase eine möglichst große BET-Oberfläche aufweisen soll.

Die Herstellung von monoklinem Zirkoniumdioxid mit höherer Oberfläche stößt jedoch auf große Schwierigkeiten, da bei Fällungen meist der wasserreiche α -Typ des Zirkoniumhydroxids entsteht und daraus das metastabile tetragonale Zirkoniumdioxid, das erst oberhalb von 650°C in die monokline Modifikation übergeht und bei der Calcinierung seine Oberfläche stark vermindert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Zirkoniumdioxid, das überwiegend monoklin ist und eine hohe BET-Oberfläche aufweist.

Erfindungsgemäß wird Zirkoniumdioxid bereitgestellt, das zu mindestens 80 Gew.-% monoklin ist und eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m²/g aufweist.

Die BET-Oberfläche beträgt dabei erfindungsgemäß 100 bis 350, vorzugsweise 100 bis 200, insbesondere 100 bis 160 m²/g. Das Zirkoniumdioxid ist dabei vorzugsweise zu mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 95 Gew.-% monoklin. Der Anteil des monoklinen Zirkoniumdioxids läßt sich dabei aus dem Röntgendiffraktogramm des Produktes bestimmen.

In der beigefügten Zeichnung sind dargestellt:

in Fig. 1 Röntgendiffraktogramme für tetragonale Phasen, monokline Phasen und Mischphasen. I bedeutet dabei die Intensität.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß weitgehend monoklines Zirkoniumdioxid mit einer großen Oberfläche erhalten wird, wenn das nach der Fällung einer Zirkoniumsalzlösung mit Ammoniak erhaltene Fällungsprodukt in wäßriger Phase gealtert wird. Dabei wird das zunächst entstehende tetragonale Zirkoniumdioxid in monoklines Zirkonium-

dioxid überführt. Anschließend wird das Fällungsprodukt getrocknet und calciniert.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Zirkoniumdioxid nach Anspruch 1 durch Versetzen von wäßrigen Zirkoniumsalzlösungen mit Ammoniak, Trocknen und Calcinieren des Fällungsproduktes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Fällungsprodukt vor dem Trocknen in wäßriger Phase bei einer Temperatur von 0 bis 300°C gealtert und das Calcinieren bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 600°C durchgeführt wird.

Dabei erfolgt das Altern vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 250°C, besonders bevorzugt 70 bis 250°C. Das Altern wird dabei vorzugsweise für mindestens 2 Stunden, besonders bevorzugt für mindestens 24 Stunden durchgeführt. Je nach Temperatur bei der Alterung kann die Zeit variiert werden. Bei niedrigen Alterungstemperaturen sind längere Zeiten erforderlich, um eine vollständige Umwandlung des tetragonalen Zirkoniumdioxids in monoklines Zirkoniumdioxid zu bewirken.

Vorzugsweise wird zunächst aus einem wasserlöslichen Zirkoniumsalz wie Zirkonylchlorid oder einem wasserunlöslichen Zirkoniumsalz wie Zirkoniumcarbonat und einer Säure eine 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 5, insbesondere 0,25 bis 5 mol-%ige den Zirkonylrest enthaltende Lösung hergestellt. Diese Lösung wird sodann bei Temperaturen von Vorzugsweise 0 bis 100°C, besonders bevorzugt 10 bis 80°C durch Zugabe einer wäßrigen Ammoniaklösung gefällt. Die wäßrige Ammoniaklösung hat vorzugsweise eine Ammoniakkonzentration von 0,01 bis 30, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%. Eine entsprechende Vorgehensweise ist in der EP-A-0 716 883 beschrieben.

Der pH-Wert beträgt nach der Fällung vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6.

Zum Altern wird das Fällungsprodukt mitsamt der wäßrigen Phase in der Regel bei der in den Beispielen angegebenen Temperatur stehengelassen.

Die Zeit für das Altern beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 1000, besonders bevorzugt 5 bis 500 Stunden. Das Calcinieren erfolgt vorzugsweise für einen Zeitraum von 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6 Stunden, wenn die Temperatur im Bereich von 200 bis 450°C, vorzugsweise 250 bis 400°C liegt.

Durch diesen Alterungsschritt, der einfach durch Stehenlassen des bei der Fällung anfallenden Gemisches durchgeführt werden kann, entsteht ein hoher Anteil an monoklinem Zirkoniumdioxid mit hoher Oberfläche.

Das Fällungsprodukt kann auf einer Nutsche oder einer Filterpresse ausgewaschen und von Ammoniak oder Ammoniumsalzen weitgehend befreit werden. Sodann wird es getrocknet und bei der angegebenen Temperatur calciniert. Dabei kann der Druck 0,01 bis 1 bar betragen. Für weitere Verfahrensdetails bei der Fällung, der Trocknung und dem Calcinieren kann auf die EP-A-0 716 883 verwiesen werden.

Das erfindungsgemäße Zirkoniumdioxid kann auch weitere Inhaltsstoffe in geringer Menge enthalten die bereits in der Fällungslösung enthalten sind. Entsprechende Zusätze können auch nach der Fällung vor dem Altern und Trocknen eingetragen werden. So kann zur Herstellung voll sulfatierten Zirkoniumdioxids das vorstehend beschriebene Verfahren durchgeführt werden, wobei die wäßrige Phase mit Schwefelsäure, Polyschwefelsäure oder wasserlöslichen Sulfaten versetzt wird. Das Versetzen kann dabei vor oder nach der Fällung erfolgen. Vorzugsweise wird das erhaltene Fällungsprodukt nach der Fällung versetzt. Dazu werden vorzugsweise Lösungen von Schwefelsäure, Polyschwefelsäure oder wasserlöslichen Sulfaten, wie Alkalisulfaten oder besonders bevorzugt Ammoniumsulfat in Konzentrationen von 0,01 bis 50, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-% eingesetzt. Das Trocknen und Calcinieren erfolgt nach dem Versetzen wie vorstehend beschrieben.

Die Erfindung betrifft auch die erhaltenen sulfatierten Zirkoniumdioxide mit einem Sulfatanteil, berechnet als SO_4 , von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 8, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das sulfatierte Zirkoniumdioxid, das eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m^2/g aufweist, und in dem das Zirkoniumdioxid zu mindestens 80 Gew.-% monoklin ist. Bevorzugte Bereiche für die Oberfläche und den Anteil an monoklinem Zirkoniumdioxid sind vorstehend angegeben.

Das Calcinieren wird vorzugsweise für einen Zeitraum von 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6 Stunden durchgeführt.

Besonders bevorzugt wird das Altern bei einer Temperatur von maximal 210°C und das Calcinieren bei einer Temperatur von maximal 400°C, insbesondere bei einer Alterungstemperatur von 80 bis 200°C und einer Calciniertemperatur von 250 bis 400°C durchgeführt.

Bei sulfatierten Zirkoniumdioxiden kann die Calcinierung bei höheren Temperaturen im Vergleich zu nichtsulfatierten Zirkoniumdioxiden durchgeführt werden, da die Sulfatierung zu stabilisierten Oberflächen zu führen scheint.

Aus den erfindungsgemäßen Zirkoniumdioxiden können nach bekannten Verfahren, etwa durch Verpressen, Formkörper erhalten werden. Diese Formkörper enthalten das erfindungsgemäße Zirkoniumdioxid und können weiterhin übliche Inhaltsstoffe, wie Bindemittel, Tablettierungshilfsmittel, Entformungsmittel und andere Trägermaterialien enthalten. Vorzugsweise werden keine weiteren Trägermaterialien eingesetzt. Verwendbare Verfahren zur Herstellung von Formkörpern sind in der EP-A-0 716 883 beschrieben. Die Formkörper können in jeder beliebigen Form vorliegen. Beispiele sind Tabletten, Pellets, Stränge, Granulate, Ringe und andere Formen, wie sie üblicherweise bei der Verwendung als Katalysatoren auftreten. So können die Formkörper für eine Verwendung im Wirbelbett oder als Festbett ausgestattet sein.

Die erfindungsgemäßen Zirkoniumdioxide können als Katalysatoren oder Katalysatorträger verwendet werden.

Dabei können die Katalysatoren auch das erfindungsgemäße Zirkoniumdioxid als Träger umfassen, der mit 0,01 bis 30, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer katalytisch aktiver Metalle dotiert ist. Als katalytisch aktive Metalle kommen vorzugsweise die Elemente der Lanthaniden zum Einsatz. Dabei sind die Trägerkatalysatoren, vorzugsweise Vollkatalysatoren aus monoklinem Zirkoniumdioxid, vorzugsweise mit 0,1 bis 10 Gew.-% Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Oxidform, dotiert. Besonders bevorzugt liegen 1 bis 8 Gew.-% Lanthan(III)oxid vor. Die Dotierung erfolgt dabei in der Regel durch Tränken des Zirkoniumdioxids mit wäßrigen oder alkoholischen Salzlösungen der Lanthaniden. Diese Katalysatoren können zusätzlich weitere Dotierungen, wie Chrom, Eisen, Yttrium, Hafnium oder Mangan in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% enthalten. Die mit Lanthaniden dotierten Katalysatoren enthalten vorzugsweise keine derartigen Zusätze. Geeignete derartige Katalysatoren sind beispielsweise in den DE-A-195 09 552, DE-A-44 43 704, DE-A-44 28 994, EP-A-0 716 070, DE-A-44 19 514 beschrieben.

Auch Dotierungen mit Metallen wie Nickel, Kupfer, Kobalt, Palladium, Platin oder Mangan, Chrom und anderen Metallen sowie deren Gemischen sind möglich.

Das Dotieren kann dabei durch Imprägnieren, Beschichten oder Aufsprühen von Metallen oder Metallsalzlösungen, wie den Nitraten, Acetaten oder Formiaten erfolgen. Vorzugsweise werden Übergangsmetalle zum Dotieren verwendet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können für eine Vielzahl von Umsetzungen verwendet werden. Beispiele sind Hydrierungen und/oder Dehydrierungen, Fischer-Tropsch-Synthesen, Entschwefelungen, Isomerisierungen, Polymerisationen oder das Steamreforming. Dabei werden insbesondere die sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren als Supersäuren bei Isomerisierungen oder Polymerisationen eingesetzt.

Weitere Anwendungen sind dem Fachmann bekannt.

Nachstehend wird die Erfindung durch Beispiele weiter erläutert:

BEISPIEL 1

Zirconylchlorid (95%) wurde innerhalb von 5 Minuten in Wasser gelöst, wobei sich eine Zirkoniumkonzentration von 0,34 mol ergab. Durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von Ammoniak (Roth, etwa 25%) innerhalb weniger Sekunden bis zu einem End-pH-Wert von 5 wurde das Zirkoniumdioxid gefällt. Nach der Fällung wurde die Mischung noch für 7,5 Minuten gerührt und für eine wie nachstehend angegebene Zeit bei 90°C gealtert, bevor der Niederschlag abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 90°C über 24 Stunden getrocknet wurde. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 550°C aufgeheizt und für 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

Ohne Alterung wurde eine tetragonale Phase erhalten. Bei Alterung für 24 Stunden wurde eine Mischphase mit höherem Anteil an tetragonaler Phase und geringerem Anteil an monokliner Phase erhalten. Bei einer Alterungsdauer von 144 Stunden wurde eine Mischphase mit einem höheren Anteil an monokliner und einem geringeren Anteil an tetragonaler Phase erhalten. Bei einer Alterungsdauer von 432 Stunden wurde eine rein monokline Phase erhalten.

Von den erhaltenen calcinierten Proben wurden Röntgendiffraktogramme mit Kupfer-K α -Strahlung aufgenommen.

In Fig. 1 sind von oben nach unten die Spektren der nicht gealterten, der für 24 Stunden, 144 Stunden bzw. 432 Stunden gealterten Proben aufgeführt. Dabei ist die Intensität I gegen den Beugungswinkel (2 Theta) aufgetragen.

Die Bestimmung des Anteils an monokliner Phase erfolgte durch quantitative Auswertung der Diffraktogramme. Für die tetragonale Phase wird ein Signal im Bereich von 2 Theta = 29,5 bis 30,5 erhalten. Für die monokline Phase werden 2 Signale im Bereich von 2 Theta = 27,5 bis 28,5 und 31 bis 32 erhalten. Die Genauigkeit der Messungen beträgt etwa 5 bis 10%.

Die Versuche zeigen, daß die kristalline Phase des Zirkoniumdioxids durch Alterung zur monoklinen Phase verschoben werden kann.

BEISPIEL 2

Es wurde das Verfahren gemäß Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch die Calciniertbedingungen variiert wurden. Es wurde mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf die Calciniertemperatur aufgeheizt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten (Calciniertart A). Andererseits wurden die Proben in einen auf die Calciniertemperatur vorgeheizten Ofen gestellt (Calciniertart B). Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1

Alterungsdauer [h]	Alterungstemperatur [°C]	Calciniertemperatur [°C]	Calciniertdauer [h]	Calciniertart	BET-Oberfläche [m ² /g]	kristalline Phase
432	90	300	4	A	160	monoklin

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Alterungs- dauer [h]	Alterungstem- peratur [°C]	Calciniertem- peratur [°C]	Calci- nierdauer [h]	Calcinerart	BET-Oberflä- che [m ² /g]	kristalline Phase
432	90	300	3	B	160	monoklin
432	90	250	4,5	B	160	monoklin
432	90	400	4	B	130	monoklin
432	90	400	6	B	115	monoklin

Die erhaltenen Zirkoniumdioxide wiesen eine vollständig monokline Phase auf. Es konnte monoklines Zirkoniumdioxid mit einer sehr hohen BET-Oberfläche hergestellt werden.

BEISPIEL 3

Es wurde wiederum das Verfahren gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Die Fällung wurde für unterschiedliche Zeiten bei unterschiedlichen Temperaturen gealtert, worauf das Fällungsprodukt abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 90°C für 24 Stunden getrocknet wurde. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf eine Temperatur von 300°C aufgeheizt und für 4 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Alterungsdauer [h]	Alterungstemperatur [°C]	BET-Oberfläche [m ² /g]	kristalline Phase
432	90	160	monoklin
24	135	160	monoklin

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß durch Erhöhung der Alterungstemperatur die Alterungszeit deutlich vermindert werden kann, wobei weiterhin monoklines Zirkoniumdioxid mit hoher Oberfläche erhalten wird.

BEISPIEL 4

Es wurde wiederum gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren vorgegangen. Nach der Fällung wurde jedoch die erhaltene und das Fällungsprodukt enthaltende flüssige Phase mit Ammoniumsulfatlösung (Fluka, 99%) versetzt, so daß die Endkonzentration 0,5 M betrug. Die Suspension wurde für 2 Stunden gerührt und danach wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet. Die Ergebnisse für unterschiedliche Alterungsdauern sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle 3

Alterungsdauer [h]	Calciniertemperatur [°C]	BET-Oberfläche [m ² /g]	kristalline Phase
0	550	14	tetragonal
432	550	113	monoklin

Für das sulfatierte Zirkoniumdioxid wird bei einer hohen Calciniertemperatur eine hohe BET-Oberfläche erhalten.

Vergleichsbeispiel A (Appl. Catal. 57 (1990), S. 128-129)

Eine Zirconylnitrat-Lösung mit einem ZrO₂-Gehalt von 15 Gew.-% wurde durch Lösen von Zirkoniumcarbonat (ca. 43 Gew.-% ZrO₂) in konzentrierter Salpetersäure hergestellt.

Dann wurden in vorgelegtes Wasser unter Rühren gleichzeitig Ammoniakwasser (12,5 Gew.-% NH₃) und Zirconylnitrat-Lösung zugepumpt. Dabei wurde der pH-Wert in der Fällung auf 9,3 konstant gehalten. Nach einer Nachrührzeit von 10 Minuten wurde Zur Vermeidung der Geruchsbelästigung der pH-Wert mittels Salpetersäure auf pH = 7,5 einge-

stellt.

Das Fällungsprodukt wurde ausgewaschen, getrocknet und bei 400°C calciniert. Man erhielt ein feinkristallines Pulver, bestehend aus 60% tetragonalem und 40% monoklinem Zirkoniumdioxid.

5 Vergleichsbeispiel B (nach FR-A-25 90 887, Beispiel 1)

Aus 60%iger Salpetersäure und Zirkoniumdioxid (ca. 44 Gew.-% ZrO_2) und anschließendes Verdünnen mit vollentsalztem Wasser wurde eine Lösung, die 3,75 Gew.-% ZrO_2 (0,3 molar) enthielt, hergestellt.

10 Diese Lösung (pH = 0,75) wurde in einem Rührbehälter vorgelegt. Dann wurde innerhalb von 6 Minuten Ammoniakwasser (25 Gew.-% NH_3) bis zu einem pH-Wert von 10,4 zugepumpt.

Das Fällungsprodukt wurde auf einer Filterpresse bis zu einer konstanten Leitfähigkeit von 20 $\mu m/cm$ ausgewaschen, bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 400°C calciniert. Das erhaltene Zirkoniumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 149 m^2/g war feinkristallin und enthielt ca. 80% tetragonale und ca. 20% monokline Modifikation.

15 Vergleichsbeispiel C (nach Catalysis Today 20 (1994) Seite 296)

Eine Zirkonylnitrat-Lösung mit einem ZrO_2 -Gehalt von 15 Gew.-% wurde durch Lösen von Zirkoniumcarbonat (ca. 43 Gew.-% ZrO_2) in konzentrierter Salpetersäure hergestellt und unter Rühren am Rückfluß gekocht, dabei lag der pH-Wert unter 1. Nach ca. 10 Minuten trat eine Trübung auf, die sich bei weiterem Kochen bis zur Niederschlagsbildung verstärkte. Nach 50stündigem Erhitzen am Rückfluß wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400°C calciniert. Das Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 155 m^2/g und bestand zu 80 % aus tetragonalem und 20 % monoklinem ZrO_2 .

Vergleichsbeispiel D (nach EP-A-0 716 833, Beispiel 1)

25 Durch Auflösen von Zirkoniumcarbonat (ca. 43 Gew.-% ZrO_2) in konzentrierter Salpetersäure erhielt man eine Zirkonylnitrat-Lösung mit einem Gehalt von 19 Gew.-% ZrO_2 und einer Dichte von 1,57 g/ml.

In einem Rührbehälter wurde Ammoniakwasser (12,5 Gew.-% NH_3) vorgelegt, dann pumpt man die Zirkonylnitrat-Lösung bei gleichzeitigem Rühren innerhalb von 60 Minuten zu, bis der pH-Wert von 7,5 erreicht war. Dabei erhöhte sich die Temperatur auf 54°C. Nach einer Nachrührzeit von 10 Minuten wurde auf einer Filterpresse bis zu einer Leitfähigkeit von 20 $\mu m/cm$ ausgewaschen, bei 120°C getrocknet und bei 400°C calciniert.

Das Produkt war feinkristallin und hatte eine BET-Oberfläche von 81 m^2/g . Es bestand zu 95% aus monoklinem und zu 5% aus tetragonalem Zirkoniumdioxid.

35 Patentansprüche

1. Zirkoniumdioxid, das zu mindestens 80 Gew.-% monoklin ist und eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m^2/g aufweist.
- 40 2. Verfahren zur Herstellung von Zirkoniumdioxid nach Anspruch 1 durch Versetzen von wäßrigen Zirkoniumsalzlösungen mit Ammoniak, Trocknen und Calcinieren des Fällungsproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällungsprodukt vor dem Trocknen in wäßriger Phase bei einer Temperatur von 0 bis 300°C gealtert wird und das Calcinieren bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 600°C durchgeführt wird.
- 45 3. Sulfatiertes Zirkoniumdioxid mit einem Sulfatanteil, berechnet als SO_4 , von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das sulfatierte Zirkoniumdioxid, das eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m^2/g aufweist und in dem das Zirkoniumdioxid zu mindestens 80 Gew.-% monoklin ist.
- 50 4. Verfahren zur Herstellung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren nach Anspruch 2 ausgeführt wird, wobei die wäßrige Phase mit Schwefelsäure, Polyschwefelsäure oder wasserlöslichen Sulfaten versetzt wird.
5. Zirkoniumdioxid, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 4.
- 55 6. Formkörper, enthaltend Zirkoniumdioxid nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 5.
7. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern nach Anspruch 6 durch Verpressen des Zirkoniumdioxids.

8. Verwendung von Zirkoniumdioxid nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 5 oder von Formkörpern nach Anspruch 6 als Katalysatoren oder Katalysatorträger.
9. Katalysator, umfassend Zirkoniumdioxid nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 5 als Träger, der mit 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines katalytisch aktiven Metalls dotiert ist.
10. Verwendung von Katalysatoren gemäß Anspruch 8 oder 9 für Hydrierungen und/oder Dehydrierungen, Fischer-Tropsch-Synthesen, Entschwefelungen, Isomerisierungen, Polymerisationen oder beim Steamreforming.

10

15

20

25

30

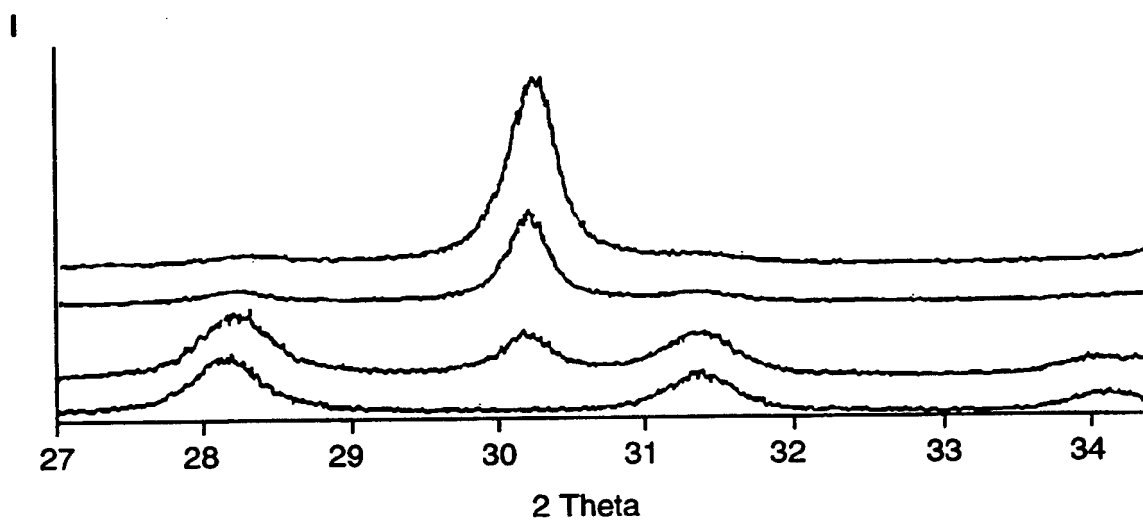
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 2267

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 88-233802 XP002061867 & SU 1 370 079 A (PHYS CHEM INST) , 30.Januar 1988 * Zusammenfassung *	1	C01G25/02 B01J21/06
D,X	EP 0 716 883 A (BASF AG) * Spalte 2 - Spalte 3 *	1,6-10	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 22, 29.Mai 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 163006n, MURASE: Seite 723; XP002061821 * Zusammenfassung * & NIPPON KAGAKU KAISHI, Bd. 3, 1978, JAPAN, Seiten 367-371,	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01G B01J
A	EP 0 207 469 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) * Ansprüche 1-9 *	1-4	
A	FR 2 661 171 A (ELF AQUITAINE) * das ganze Dokument *	1,2,8-10	
A	EP 0 397 553 A (RHONE POULENC CHIMIE) * das ganze Dokument *	1-4,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9.April 1998	Prüfer LIBBERECHT, E
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P4C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)